

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-249996

⑤Int.Cl.⁴C 07 F 9/22
A 01 N 57/36
C 07 F 9/65

識別記号

庁内整理番号

⑥公開 昭和62年(1987)10月30日

A-6917-4H
Z-7144-4H
Z-6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全18頁)

⑦発明の名称 新規なベンゾキサザホスホリン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫剤組成物

⑧特願 昭61-92409

⑨出願 昭61(1986)4月23日

⑩発明者 吉川 博道 福岡市東区美和台5丁目23番12号

⑪発明者 今井 康史 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑫出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑬代理人 弁理士 清水 雄

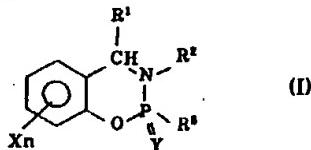
明細書

1 発明の名称

新規なベンゾキサザホスホリン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫剤組成物

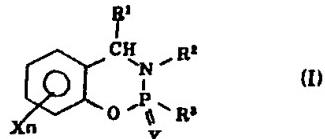
2 特許請求の範囲

(1) 式(I)



(式中、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²は低級アルキルまたは低級アルケニル基、R³は低級アルキル、低級アルコキシ、フェニルまたはフエノキシ基、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子またはニトロ基。ただし、R¹が水素原子のときは、Xは水素原子以外の上記置換基を表わし、nは1または2、Yは鹼素原子または硫黄原子を表わす。) で示されるベンゾキサザホスホリン誘導体を有効成分とする殺虫剤組成物。

(2) 式(II)



(式中、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²は低級アルキルまたは低級アルケニル基、R³は低級アルキル、低級アルコキシ、フェニルまたはフエノキシ基、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子またはニトロ基。ただし、R¹が水素原子のときは、Xは水素原子以外の上記置換基を表わし、nは1または2、Yは鹼素原子または硫黄原子を表わす。)

で示されるベンゾキサザホスホリン誘導体を有効成分とする殺虫剤組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なベンゾキサザホスホリン誘導体および該化合物を害虫駆除のために使用することに関するものである。

(従来の技術)

農業上問題となる害虫駆除のため、各種の有機リン殺虫剤、カーバメート殺虫剤、ビレスロイド殺虫剤が使用されているが、いずれも効果の持続性が十分でなく、元まま生き残つた害虫や隣接する農地から飛來した害虫は、散布した薬剤の効果切れと同時に再び作物に害を与えるようになる。このため従来の薬剤については、害虫多発地帯では作物保護のため、薬剤散布を短期間にくりかえし行なわなければならず、その労力については燃過できないものがあつた。

(発明が解決しようとする問題点)

したがつて、本発明の課題は、十分な殺虫活性を有し、かつ十分な持続性を有する化合物を見出すことであつた。

(問題点を解決するための手段)

ところで、本発明の新規ベンゾキサザホスホリン誘導体が、前記特性を有することが判明した。本発明の新規ベンゾキサザホスホリン誘導体は、

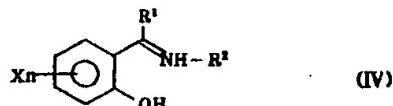
- 3 -

(式中、R¹、X、nは前記のものを表わす。)で示される相応するフェノール誘導体を式(III)

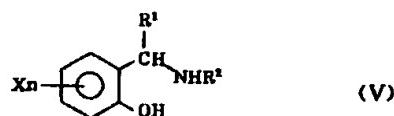


(式中、R²は前記のものを表わす。)

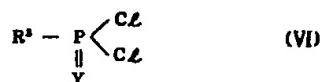
で示されるアミン化合物と反応させ、式(IV)



(式中、R²、X、nは前記のものを表わす。)で示される化合物を合成した後、還元し、式(V)

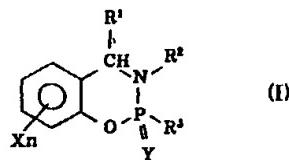


(式中、R¹、R²、X、nは前記のものを表わす。)で示される化合物を得、この化合物と式(VI)



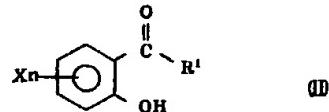
(式中、R¹およびYは前記のものを表わす。)

一般式(I)



(式中、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²は低級アルキルまたは低級アルケニル基、R³は低級アルキル、低級アルコキシ、フェニルまたはフェノキシ基、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子またはニトロ基、ただし、R¹が水素原子のときは、Xは水素原子以外の上記置換基を表わし、nは1または2、Yは酸素原子または硫黄原子を表わす。)で示すことができる。

本発明によるベンゾキサザホスホリン誘導体は、相応する公知の化合物を製造するために使用することができるあらゆる方法で得られる。例えば、式(II)



- 4 -

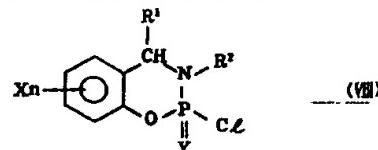
で示される化合物と反応させることにより得ることができる。

さらに、上記方法のほか、上記式(V)で示される化合物と式(VII)



(式中、Yは前記のものを表わす。)

で示される化合物と反応させ、式(VIII)



(式中、R¹、R²、X、n、Yは前記のものを表わす。)

で示される置換ベンゾキサザホスホリン誘導体を得、これと低級アルコールと反応させて、前記式(I)においてR³がアルコキシ基である化合物を得ることができる。

反応は一部分定量的に進行し、かつ大抵は最初

- 5 -

- 6 -

から单一の生成物を生成する。場合により精製、例えば、再結晶のための一般的な方法を適用することができる。特性化のためには、元素分析、融点、薄層クロマトグラム R_f 値、IR および NMR スペクトルが役立つ。

(実施例)

製造例

(A) 5-クロロサリチルアルデヒド 2.5 g を約 7.0 mL のエタノールないしはジクロルメタンに溶解させた溶液に、室温下、11.5 g のイソプロピルアミンを攪拌しながら滴下した。滴下と同時に黄色のシッフベースが生成した。滴下終了後、室温にて一夜攪拌した。減圧下溶媒および生成した水を除去して、得られた黄色の油状物質は精製することなく、次の還元に用いた。

NaBH_4 5.75 g と 50 mL のエタノールの懸濁液を、氷水中で 2 時間まで冷却した。先に得られた粗生成物 3.1 g を 60 mL のエタノールに溶かした溶液を、5 °C 以下でゆっくり滴下した。滴下終了後、室温にもどし、15 時間攪拌を続けた。反応終了

- 7 -

液相分離汎紙を用いてジクロルメタン層を分離した。このジクロルメタン層を減圧濃縮して、粗生成物 5.2 g を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラム上、ヘキサン-酢酸エチル (15:1) を溶出溶媒とするカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、純粋な 5-クロロ-2-エチル-3-イソプロピル-4H-1,3,2-ベンゾキサザホスホリン-2-チオン (化合物 A 25) 3.2 g を得た。

(B) 2-ヒドロキシ-5-クロロ-N-イソプロピルベンジルアミン 1.4 g を 100 mL のジクロルメタンに溶かした溶液を、100 mL のジクロルメタン中に 1.2 g のオホスホリルクロリドを溶かした溶液に 5 °C 以下で滴下した。滴下終了後、4 時間攪拌し、ここにトリエチレアミン 1.45 g を 50 mL のジクロルメタンに溶かした溶液を、攪拌しながら 5 °C 以下で滴下した。滴下後、室温に戻し、一夜攪拌しながら放置した。トリエチルアミン塩酸塩を汎過して除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりヘキサン-酢酸エチ

後、希塩酸 (5 mL) を滴下し、過剰の NaBH_4 を分解するとともに、目的物質を塩酸塩として水に溶解させた。ほぼ透明な溶液になつたならば、蒸留水 400 mL を加えた後、減圧下でエタノールを除去した。得られた溶液に 5 % の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH 8 に調整すると油状物質が分離し、すぐに白色結晶となつた。これをジクロルメタンで抽出した後、ジクロルメタンを減圧下で除去して、5-クロロ-2-ヒドロキシ-N-イソプロピルベンジルアミン 2.7 g を白色結晶として得た。

この 5-クロロ-2-ヒドロキシ-N-イソプロピルベンジルアミン 4 g を 20 mL のジクロルメタンに溶解した溶液に、エチルテオホスホリルクロリド 3.2 g を攪拌して 10 °C 以下に保ちながら滴下した。1 時間攪拌後、トリエチルアミン 4.1 g を 20 mL のジクロルメタンに溶かした溶液を 10 °C 以下に保ちつつ滴下し、その後、室温に戻し、16 時間攪拌を続けた。水 50 mL を加えて攪拌後、水層を捨てる操作を 3 回繰り返してから、

- 8 -

ル (20:1) で溶出すると、2,6-ジクロロ-3-イソプロピル-4H-1,3,2-ベンゾキサザホスホリン-2-チオン 2.0 g が得られた。

この 2,6-ジクロロ-3-イソプロピル-4H-1,3,2-ベンゾキサザホスホリン-2-チオン 3 g、メタノール 10 mL、トリエチルアミン 1.2 g の混液を 50 °C で 2 時間加熱後、減圧濃縮して、エーテル-水で分配し、エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮して 2.5 g の粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー、溶出溶媒、ヘキサン-酢酸エチル (10:1) を用いて精製し、純粋な 6-クロロ-2-メトキシ-5-イソプロピル-4H-1,3,2-ベンゾキサザホスホリン-2-チオン (化合物 A 27) 1.8 g を得た。

(C) アセトフェノン 19.2 g を 70 mL のジクロルメタンに溶解させた溶液に 11.3 g のイソプロピルアミンを加え、3 時間、加熱還流を行なつた。反応終了後、溶媒および生成した水を除去して得られた黄色の油状物質 2.5 g は、精製することを

- 9 -

く次の還元に用いた。NaBH₄ 5.75 g と 50 ml のエタノール懸濁液を、氷浴中で 2 ℃まで冷却した。ここに、先に得られた粗生成物 2.5 g を 60 ml のエタノールに溶かした溶液を、5 ℃以下でゆっくり滴下した。滴下終了後、室温にもどし、15 時間攪拌を続けた。反応終了後、希塩酸(3 mol)を滴下し、過剰の NaBH₄を分解するとともに、目的物質を塩酸塩として水に溶解させた。はぼ透明な溶液になつたならば、水 400 ml を加えた後、減圧下エタノールを除去した。得られた溶液に 5% 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH 8 にすると油状物質が分離し、すぐに白色結晶となつた。ジクロルメタンで抽出した後、減圧濃縮して、2-ヒドロキシ-N-イソプロビル- α -メチルベンジルアミンを白色結晶として得た。

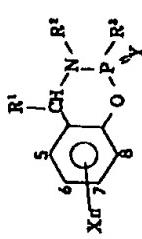
この 2-ヒドロキシ-N-イソプロビル- α -メチルベンジルアミン 3.2 g を 20 ml のジクロルメタンに溶解した溶液に、エチルチオホスホリルクロリド 3.2 g を攪拌しながら 10 ℃以下に保ちつつ滴下した。1 時間攪拌後、トリエチルアミン

4.1 g をジクロルメタンに溶かした溶液を 10 ℃以下で滴下し、その後、室温にもどし、16 時間攪拌を続けた。水 50 ml を加えて攪拌し、水層を捨てる操作を 3 回繰り返した後、液相分離汎紙を用いてジクロルメタン層を得た。このジクロルメタン層を減圧濃縮して粗生成物 3.7 g を得、これをシリカゲルカラム上、ヘキサン-酢酸エチル(15:1)を溶出浴媒とするカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、純粹な 2-エチル-3-イソプロビル-4-メチル-4H-1,3,2-ベンゾキサザホスホリンチオン(化合物 A 81) 2.2 g を得た。

第 1 表のに記載の本発明化合物は、相応する方法で相応する先駆物質または中間物質から得られる。物理的に特定化しているものは、これらを製造し、かつ、その生物学的作用を試験した。

物理的データが付記されていない有効物質は、相応する先駆物質から得ることができる。これらは、構造上の同族性に基づき調査した有効物質と同様の作用を期待することができる。

表 1



化合物名	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物理性	TLC R ¹ 値	¹ H-NMR
1 6-NO ₂	S	H	CH ₃	C ₂ H ₅				
2 6-NO ₂	S	H	CH ₃	OC ₂ H ₅				
3 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	CH ₃	mp 132°~133°C 黒色結晶	1.22 (t, 3H), 2.08 (d, 5H), 2.90~5.95 (m, 2H), 4.17~4.82 (m, 2H), 7.17~7.53 (m, 1H), 8.06~8.53 (m, 2H)		
4 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	mp 133°~134°C 黒色結晶	0.78~1.70 (m, 6H), 1.85~2.65 (m, 2H), 2.92~3.78 (m, 2H), 4.20~4.76 (m, 2H), 7.10~7.52 (m, 1H), 8.05~8.30 (m, 2H)		
5 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	(i) C ₂ H ₅ (ii) C ₆ H ₅	mp 111°~112°C 黒色結晶	0.82~1.63 (m, 9H), 1.95~2.78 (m, 1H), 5.05~5.85 (m, 2H), 4.13~4.78 (m, 2H), 7.0~7.48 (m, 1H), 8.07~8.50 (m, 2H)		
6 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	○ mp 94°~95°C 黒色結晶	1.16 (t, 3H), 2.97~5.75 (m, 2H), 4.43 (d, 2H), 7.10~8.53 (m, 8H)			
7 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	OCH ₃				
8 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	mp 73°~74°C 白色結晶	0.97~1.43 (m, 6H), 3.10~3.65 (m, 2H), 3.93~4.77 (m, 4H), 7.07~7.52 (m, 1H), 8.06~8.50 (m, 2H)		
9 6-NO ₂	S	H	C ₂ H ₅	OnC ₂ H ₅	mp 9°~50°C 褐色結晶	0.43~2.00 (m, 6H), 3.05~4.88 (m, 6H), 7.10~7.40 (m, 1H), 7.97~8.58 (m, 2H)		
10 6-NO ₂	S	H	(i) C ₂ H ₅ (ii) C ₆ H ₅	CH ₃	淡褐色結晶 mp 122°~130°C	0.97~1.48 (m, 6H), 2.12 (d, 3H), 4.25~5.03 (m, 3H), 7.25~7.65 (m, 1H), 8.28~8.45 (m, 2H)		

化合物名	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物性	TLC Rf值	¹ H-NMR
11 6-NO ₂	S	H	(i) C ₆ H ₇	C ₆ H ₅		淡褐色结晶 mp 121.2~122°C		0.85~1.72(m, 2H), 1.85~2.60(m, 2H), 4.07~4.85(m, 3H), 7.10~7.43(m, 1H), 8.05~8.45(m, 2H)
12. 6-NO ₂	S	H	(i) C ₆ H ₇	(i) C ₆ H ₇		白色结晶 mp 170.7~171.7°C		
13 6-NO ₂	S	H	(i) C ₆ H ₇	-C ₆ H ₅		淡褐色结晶 mp 9.85~9.95°C		1.00~1.40(m, 4H), 5.80~4.95(m, 3H), 7.03~8.40(m, 8H)
14 6-NO ₂	S	H	(i) C ₆ H ₇	OCH ₃		白色结晶 mp 87.0~88.0°C		1.22(t, 5H), 2.93~4.91(m, 7H), 7.02~7.42(m, 1H), 7.90~8.37(m, 2H)
15 6-NO ₂	S	H	(i) C ₆ H ₇	OC ₂ H ₅		淡褐色结晶 mp 68.0~69.0°C		1.00~1.52(m, 9H), 3.95~4.85(m, 5H), 7.08~7.33(m, 1H), 8.05~8.40(m, 2H)
16 6-C ₂ L	S	H	CH ₃	C ₆ H ₅				
17 6-C ₂ L	S	H	CH ₃	OC ₂ H ₅				
18 6-C ₂ L	S	H	C ₆ H ₅	CH ₃		淡黄色结晶 mp 4.81~4.91°C		1.17(t, 3H), 2.00(d, 3H), 2.77~4.70(m, 4H), 6.82~7.77(m, 5H)
19 6-C ₂ L	S	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		浅黄色结晶 mp 52.1~53.1°C		0.72~1.58(m, 6H), 1.73~2.47(m, 2H), 2.85~ 4.68(m, 4H), 6.75~7.53(m, 5H)
20 6-C ₂ L	S	H	C ₆ H ₅	(i) C ₆ H ₇		黑色粘稠液体		0.87~1.55(m, 9H), 1.97~2.78(m, 1H), 5.10~ 4.57(m, 4H), 6.90~7.47(m, 3H)

化合物	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物性	TLC R _f 值	¹ H-NMR
21	6-CL	S	H	C ₄ H ₉	-O-	褐色粘稠液体	1.12(1.3H), 2.90~5.62(m, 2H), 5.85~4.73(m, 2H), 6.85~8.23(m, 8H)	
22	6-CL	S	H	C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	淡黄色粘稠液体	0.95~1.50(m, 4H), 2.92~4.77(m, 6H), 6.80~7.43(m, 3H)	
23	6-CL	S	H	C ₄ H ₉	-O-			
24	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	CH ₃	白色结晶 mp 105.1~106.1°C	0.95~1.40(m, 4H), 1.97(d, 3H), 4.00~4.93(m, 5H), 6.93~7.56(m, 5H)	
25	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	C ₄ H ₉	白色结晶 mp 88.0~89.0°C	0.80~1.58(m, 9H), 1.75~2.52(m, 2H), 3.97~4.78(m, 3H), 6.87~7.43(m, 3H)	
26	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	(i) C ₄ H ₉	白色结晶 mp 93.8~94.8°C		
27	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	OCH ₃	無色粘稠液体	0.85~1.40(m, 4H), 3.55(d, 3H), 5.70~4.58(m, 3H), 6.45~7.07(m, 5H)	
28	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	OC ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.92~1.50(m, 9H), 3.73~4.80(m, 5H), 6.82~7.43(m, 3H)	
29	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₇	O(n)C ₄ H ₇	黄色粘稠液体	0.60~1.97(m, 1H), 3.57~4.63(m, 5H), 6.53~7.17(m, 3H)	
30	6-CL	S	H	(i) C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	白色结晶 mp 43.2~44.2°C	0.62~3.52(m, 9H), 3.72~4.40(m, 5H), 6.67~7.35(m, 3H)	

化合物名	Xn	Y	R ¹	R ²	物性	TLC Rf 值	¹ H-NMR
							0.62~2.55(m, 2H), 2.85~3.45(m, 2H), 3.75~4.77(m, 4H), 6.78~7.45(m, 5H)
3.1	6-Cl	S	H	(i) C ₄ H ₉	OCH ₃	無色粘稠液体	0.92(d, 3H), 1.27(t, 3H), 1.95(m, 1H), 2.87~3.43(m, 2H), 5.77~4.77(m, 6H), 6.87~7.65(m, 3H)
3.2	6-Cl	S	H	(i) C ₄ H ₉	O(n)C ₄ H ₉	無色粘稠液体	0.62~2.55(m, 2H), 2.85~3.45(m, 2H), 3.75~4.77(m, 4H), 6.78~7.45(m, 5H)
3.3	6-Cl	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃		
3.4	6-Cl	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C ₁ H ₅	黄色粘稠液体	
3.5	6-Cl	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	褐色粘稠液体	
3.6	6-Cl	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	O(n)C ₄ H ₉	褐色粘稠液体	0.65(t, 3H), 1.25~1.93(m, 2H), 3.48~4.55(m, 6H), 4.92~6.35(m, 3H), 6.72~7.45(m, 3H)
3.7	6-Br	S	H	CH ₃	CH ₃		
3.8	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	褐色粘稠液体	1.20(t, 3H), 1.97(d, 3H), 2.82~4.63(m, 4H), 6.75~7.85(m, 3H)	
3.9	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	白色结晶 mp 61.0~62.0°C	0.80~1.60(m, 6H), 1.77~2.48(m, 2H), 2.95~4.70(m, 4H), 6.82~7.60(m, 3H)	
4.0	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	浅色结晶 mp 44.9~45.9°C	0.80~1.65(m, 9H), 1.88~2.77(m, 1H), 3.06~4.70(m, 4H), 6.80~7.70(m, 3H)	

化合物	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物理性	TLC Rf值	¹ H-NMR
								波数/cm ⁻¹
41	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	-	黄色粘稠液体		1.15(1,3H), 2.87~3.63(m,2H), 3.88~4.55(m,2H), 6.70~8.25(m,8H)
42	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	OCH ₃			
43	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	黄色粘稠液体		0.93~1.52(m,6H), 2.98~4.73(m,6H), 6.76~7.15(m,8H)
44	6-Br	S	H	C ₂ H ₅	O(n)C ₂ H ₅			
45	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	CH ₃	淡黄色结晶 mp/1.6~7.26°C		0.90~1.37(m,6H), 1.98(d,3H), 3.97~4.88(m,3H), 6.83~7.67(m,5H)
46	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	黄色结晶 mp 61.1~62.1°C		0.75~2.50(m,1H), 3.95~4.73(m,4H), 6.80~7.73(m,3H)
47	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	(i) C ₂ H ₅	白色结晶 mp 89.1~90.1°C		0.85~1.77(m,2H), 1.95~2.82(m,1H), 3.90~4.82(m,5H), 6.80~7.60(m,5H)
48	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	OCH ₃			
49	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	OCH ₃	黄色粘稠液体		0.95~1.52(m,9H), 5.80~4.87(m,6H), 6.85~7.97(m,3H)
50	6-Br	S	H	(i) C ₂ H ₅	(i) C ₂ H ₅			

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	物性	TLC Rf 值	¹ H-NMR
51	6-Br	S	H	(i) C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.62~5.53(m, 14H), 5.80~4.53(m, 2H), 6.62~7.40(m, 3H)
52	6-Br	S	H	(i) C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.92(d, 3H), 1.50~2.42(m, 1H), 2.70~5.40(m, 2H), 3.77(d, 3H), 5.93~4.85(m, 2H), 6.70~7.57(m, 3H)
53	6-Br	S	H	(i) C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	無色粘稠液体	0.90(d, 3H), 1.27(t, 3H), 1.97(m, 1H), 2.52~3.42(m, 2H), 3.75~4.70(m, 4H), 6.78~7.62(m, 3H)
54	6-Br	S	H	(i) C ₄ H ₉	O(n)C ₂ H ₅	無色粘稠液体	0.40~2.23(m, 12H), 2.82~3.58(m, 2H), 3.72~4.73(m, 4H), 6.70~7.53(m, 3H)
55	6-Br	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	白色结晶 mp 50.0~51.0°C	0.69~1.67(m, 5H), 1.75~2.50(m, 2H), 3.48~4.53(m, 4H), 5.03~6.28(m, 3H), 6.61~7.62(m, 3H)
56	6-Br	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	OC ₂ H ₅	黄色粘稠液体	
57	6-Br	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	O(n)C ₂ H ₅	黄色粘稠液体	
58	6-Br	S	H	-CH ₂ CH=CH ₂	O(n)C ₂ H ₅	黃褐色粘稠液体	0.91(t, 3H), 1.35~2.20(m, 2H), 3.75~4.90(m, 6H), 5.01~6.52(m, 3H), 6.92~7.92(m, 5H)
59	6,8-C ₆	S	H	(i) C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.73~2.45(m, 1H), 3.75~4.58(m, 3H), 6.63~7.22(m, 2H)
60	6,8-C ₆	S	H	(i) C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅		

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物性	TLC R _f (薄)	¹ H-NMR
61	6-Br-C ₆ A ₄	S	H	(i)C ₆ H ₇	OC ₆ H ₅	無色粘稠液体	0.92~1.55(m, 9H), 3.83~4.77(m, 5H), 7.02~7.48 (m, 2H)	
62	6,8-Cl ₂ A ₄	S	H	(i)C ₆ H ₇	O(a)C ₆ H ₇	無色粘稠液体	0.56~2.07(m, 11H), 3.75~4.75(m, 5H), 6.90~7.47 (m, 2H)	
63	6,8-Br ₂	S	H	(i)C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	白色结晶 mp 72.2~75.2°C	0.76~1.65(m, 9H), 1.65~2.47(m, 2H), 3.85~4.58 (m, 3H), 7.03~7.65(m, 2H)	
64	6,8-Br ₂	S	H	(i)C ₆ H ₇	OC ₆ H ₅	无色粘稠液体	1.00~1.53(m, 9H), 3.97~4.78(m, 5H), 7.40~8.00 (m, 2H)	
65	6,8-Br	S	H	(i)C ₆ H ₇	O(n)C ₆ H ₇	黄色粘稠液体	0.58~2.00(m, 11H), 3.80~4.76(m, 5H), 7.20~7.82 (m, 2H)	
66	6-NO ₂	O	H	(i)C ₆ H ₇	OC ₆ H ₅	褐色粘稠液体	0.93~1.53(m, 9H), 3.67~4.67(m, 5H), 4.97~7.35 (m, 3H), 7.93~8.38(m, 2H)	
67	6-Cl	O	H	(i)C ₆ H ₇	C ₆ H ₅			
68	6-Cl	O	H	(i)C ₆ H ₇	(i)C ₆ H ₇			
69	6-Cl	O	H	(i)C ₆ H ₇	OC ₆ H ₅	白色结晶 mp 61.6~62.6°C	0.88~1.35(m, 6H), 3.70(d, 3H), 3.77~4.37(m, 2H), 6.62~7.25(m, 3H)	
70	6-Cl	O	H	(i)C ₆ H ₇	OC ₆ H ₅	無色粘稠液体	0.82~1.45(m, 9H), 3.58~4.43(m, 5H), 6.65~7.38 (m, 3H)	

化合物 名	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物 性	TLC Rf値	¹ H - NMR
7-1	6-C ₂ L	O	H	(i) C ₃ H ₇	O(n)C ₃ H ₇	黄色粘稠液体		
7-2	6-C ₂ L	O	H	(i) C ₃ H ₉	O C ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.92(d, 6H), 1.28(t, 3H), 1.90(m, 1H), 3.25(m, 2H), 3.72~4.58(m, 4H), 6.77~7.40(m, 3H)	2.7~2~
7-3	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			
7-4	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	(i) C ₃ H ₇			
7-5	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	無色粘稠液体		
7-6	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	無色粘稠液体	0.05~1.57(m, 9H), 3.50~4.73(m, 5H), 7.33(m, 3H)	6.45~
7-7	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	O(n)C ₃ H ₇			
7-8	6,8-C ₂ L	O	R	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	無色粘稠液体		
7-9	6,8-Br ₂	O	H	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	無色粘稠液体		
8-0	6,8-Br ₂	O	H	(i) C ₃ H ₉	O C ₂ H ₅	黄色粘稠液体		

化合物	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物理性	TLC Rf值	¹ H-NMR
8-1	H	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	白色结晶 mp 73.0~74.0°C		
8-2	H	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₃			
8-3	H	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₂ H ₅	無色粘稠液体	0.80~1.93 (m, 1H), 3.45~4.95 (m, 4H), 6.90~7.63 (m, 4H)	
8-4*	H	O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₂ H ₅	黄色结晶 mp 15~25 °C	0.64 7.58 (m, 4H)	0.90~1.75 (m, 1H), 3.60~4.83 (m, 4H), 6.86~7.67 (m, 4H)
8-5*	H	O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₂ H ₅	無色粘稠液体	0.49	0.96~1.83 (m, 1H), 3.40~4.85 (m, 4H), 6.98~7.67 (m, 4H)
8-6	H	O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			
8-7	H	O	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.90~1.77 (m, 6H), 3.25~4.70 (m, 5H), 4.93~6.25 (m, 5H), 6.72~7.53 (m, 4H)	
8-8	6-Cl	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			
8-9	6-Cl	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₃	白色结晶 mp 122.0~123.0°C		
8-0	6-Cl	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	OCH ₂ H ₅	無色粘稠液体		

化合物 No.	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物性	'H - NMR	
							TLC Rf值	
9.1	6-CZ-O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅				
9.2	6-CZ-O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	白色结晶 mp 58.7~59.7°C	0.5~4 7.70 (m, 5H)	0.95~1.83 (m, 12H), 5.68~5.95 (m, 4H), 6.90~	
9.3	6-CZ-O	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	白色结晶 mp 113.1~114.1°C	0.2~6 ~7.63 (m, 3H)	0.88~1.86 (m, 12H), 3.70~4.92 (m, 4H), 6.90~	
9.4	6-CZ-O	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	O C ₂ H ₅	黄褐色粘稠液体 6.53 (m, 5H)	0.98~1.81 (m, 6H), 3.57~4.80 (m, 5H), 6.96~7.56 (m, 3H)	5.00~	
9.5	6-CZ-S	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	O C ₂ H ₅	褐色粘稠液体			
9.6	H	S	CH ₃	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	白色结晶 mp 65.7~66.7°C		
9.7	H	S	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	OCH ₃			
9.8	H	S	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	O C ₂ H ₅	白色棒状固体 7.50 (m, 4H)	0.47~2.22 (m, 14H), 3.45~4.67 (m, 4H), 6.87~	
9.9	H	S	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	褐色粘稠液体		
10.0	H	O	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			

化合物 No.	Xn	Y	R ¹	R ²	R ³	物 性	TLC R _f _值	¹ H-NMR R _值
101	H	O	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	褐色粘稠液体	0.58~2.25 (m, 14H)、3.22~4.55 (m, 5H)、6.40~7.65 (m, 4H)	
102	H	O	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH-	OC ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.55~2.20 (m, 8H)、5.25~4.62 (m, 5H)、4.97~4.30 (m, 3H)、6.67~7.67 (m, 8H)	
103	6-C ₂ L	O	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ H ₃			
104*	6-C ₂ L	O	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	白色结晶 mp 51.6~52.6°C	0.3 4	
105*	6-C ₂ L	O	C ₂ H ₅	(i) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	无色粘稠液体	0.2 6 7.58 (m, 3H)	0.65~2.27 (m, 14H)、5.52~4.56 (m, 4H)、6.77~
106*	6-C ₂ L	O	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	OC ₂ H ₅	白色结晶 mp 43.0~4.0°C	0.4 8	0.62~2.37 (m, 8H)、3.53~4.67 (m, 5H)、4.96~6.30 (m, 3H)、6.72~7.65 (m, 5H)
107*	6-C ₂ L	O	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	OC ₂ H ₅	白色结晶 mp 81.1~82.1°C	0.3 2	0.55~2.23 (m, 9H)、3.52~4.48 (m, 5H)、4.90~ 6.28 (m, 3H)、6.82~7.57 (m, 5H)
108	6-C ₂ L	O	(n) C ₃ H ₇	(i) C ₃ H ₇	C ₂ H ₅			
109*	6-C ₂ L	O	(n) C ₃ H ₇	(i) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	白色结晶 mp 88.4~89.4°C	0.65~2.08 (m, 14H)、3.53~4.65 (m, 4H)、6.90~ 7.60 (m, 3H)	
110*	6-C ₂ L	O	(n) C ₃ H ₇	(i) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	黄色粘稠液体	0.62~2.28 (m, 16H)、3.25~4.50 (m, 4H)、6.90~ 7.56 (m, 5H)	

化合物 K6	Xn	Y	R'	R"	R"	物性	TLC RF値	'H-NMR	
								0.43~2.20 (m, 1H), 5.40~4.57 (m, 5H), 4.97~4.80 (m, 3H), 6.87~7.43 (m, 5H)	
111	6-CF ₃	O	(n)C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	OC ₂ H ₅	福色粘稠液体			
112	6-Br	S	H	(i) C ₃ H ₇	-O-C ₆ H ₄ -				
113	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	-O-C ₆ H ₄ -				
114	6-Br	O	H	(i) C ₃ H ₇	-O-C ₆ H ₄ -				
115	6-Br	S	H	(n) C ₃ H ₇	OCH ₃				
116	6-Br	S	H	(n) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅				
117	6-Br	O	H	(n) C ₃ H ₇	OCH ₃				
118	6-Br	O	H	(n) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅				
119	6-CF ₃	S	H	(n) C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅				

* 化合物84と85、92と93、104と105、106と107ならびに109と110は、ジアステロマーとして分離された。これらについては、シリカゲルプレート (Merck社製 F₂₅₄) を用い、ルーキサンノ酢酸エチル(6/4)で展開した時のRF値を記載した。

(作用)

本発明によるベンゾキサザホスホリン誘導体は、常用の方法で施用することができる。すなわち、本発明化合物を実際に使用する際は、原体そのものを散布することができ、また、水和剤、乳剤、粒剤、粉剤などのいずれの製剤形態のものでも使用できる。

これらの製剤品を調製するに当つて、固体担体としては、例えば、鉱物質粉末（カオリン、ペントナイト、クレー、モンモリロナイト、タルク、ケイソウ土、雲母、バーミキュライト、セツコウ、炭酸カルシウム、リン石灰など）、植物粉末（大豆粉、小麦粉、木粉、タバコ粉、デンブン、結晶セルロースなど）、高分子化合物（石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ケトン樹脂など）、さらに、アルミナ、ワックス類などを使用することができます。

また、液体担体としては、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなど）、芳香族炭化水素類（トルエン、ベンゼン、キシレン

- 25 -

オキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンポリマー、オキシプロピレンポリマー、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、第4級アンモニウム塩、オキシアルキルアミン等であるが、これらに限定されるものでないことはいうまでもない。また、必要に応じて、ゼラチン、カゼイン、アルギン酸ソーダ、デンブン、寒天、ポリビニルアルコールなどを補助剤として用いることができる。

また、本発明化合物は、殺虫作用の向上を目的として、他の殺虫剤との混用も可能であり、場合によつては相乗効果を期待することもできる。例えば、次に示す成分を併用することができる。

MPP（テオリン酸0.0-ジメチル-0-4-メチルチオ-m-トリル）、ダイアジノン（テオリン酸0.0-ジエチル-0-2-イソプロピル-4-メチル-6-ビリミジニル）、ESP（テオリ

など）、塩素化炭化水素類（クロロホルム、四塩化炭素、モノクロロベンゼンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、ニトリル類（アセトニトリルなど）、エーテルアルコール類（エチレンクリコールエチルエーテルなど）または水などを使用することができる。

乳化、分散、拡散などの目的で使用される界面活性剤としては、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性および両性イオン性のいずれも使用することができます。本発明において使用することができます。界面活性剤としては、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性および両性イオン性のいずれも使用することができます。本発明において使用することができます。界面活性剤の例をあげると、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリ

- 26 -

ン酸S-2-エチルスルフィニル-1-メチルエチル=0.0-ジメチル）、マラソン（ジチオリン酸S-1,2-ビス（エトキシカルボニル）エチル=0.0-ジメチル）、ジメトエート（ジチオリン酸0.0-ジメチル=S-(N-メチルカルバモイルメチル)）、DDVP（リン酸2,2-ジクロロビニル=ジメチル）、アセフェート（N-アセチルホスホロアミドオール酸0.8-ジメチル）、サリチオン（2-メトキシ-4H-1,3,2-ベンゾジオキサホスホリン-2-スルファイト）、BPMC（メチルカルバミド酸0-エーブチルフェニル）、硫酸ニコチン、カルタツブ（ビス（テオカルバミン酸）8,8'-[2-(ジメチルアミノ)トリメチレン]）、アレスリン（土-シス、トランス-菊酸5-ベンジル-3-フリルメチル）、メソミル（N-(メチルカルバモイルオキシ)テオアセトイミド酸8-メチル)など。

以上のものは単なる例示であつて、もちろん本発明化合物を併用できる他の殺虫剤が、これらに限られるものでないことはいうまでもない。また、

- 27 -

本発明の殺虫剤は、殺菌剤、除草剤、植物調節剤、微生物農薬、肥料との混用も可能である。

ヒメトビウンカ成虫殺虫試験

本発明化合物製剤の水溶液に浸漬したイネで成虫を飼育し、48時間後に生虫数を調査した。その結果を示すと、下記のとおりである。

	濃度(μg)	死亡率(%)
化合物A6	25	500
		50
化合物A6	27	500
化合物A6	46	500
		50
化合物A6	49	500
		50
化合物A6	69	500
		50
化合物A6	70	500
		50
化合物A6	75	500
		50

- 29 -

化合物A6	76	500	100
		50	100
化合物A6	89	500	90
化合物A6	90	500	100
化合物A6	92	500	100
化合物A6	93	500	100
化合物A6	101	500	93
化合物A6	105	500	93
化合物A6	106	500	100
化合物A6	107	500	90
化合物A6	109	500	97
マラソン		50	98

ヒメトビウンカ成虫残効試験

本発明化合物製剤の水溶液に1本葉を浸漬し、一定期間放置した後、ヒメトビウンカ成虫をこれに接種し、48時間後の死虫率を求めた。

- 50 -

化合物	濃度(μg)	48時間後死虫率(%)						持効期間(日)
		0日	3日後	7日*	14日*	19日*	24日*	
化合物A6/25	250	100	100	100	90	25	0	14
化合物A6/46	250	100	100	100	100	100	0	19
マラソン	250	100	5	0	0	0	0	0~3
ベニサ	250	100	40	7	0	0	0	0~3

代理人 水精